

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019054

International filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-435790  
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

24.12.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年12月26日

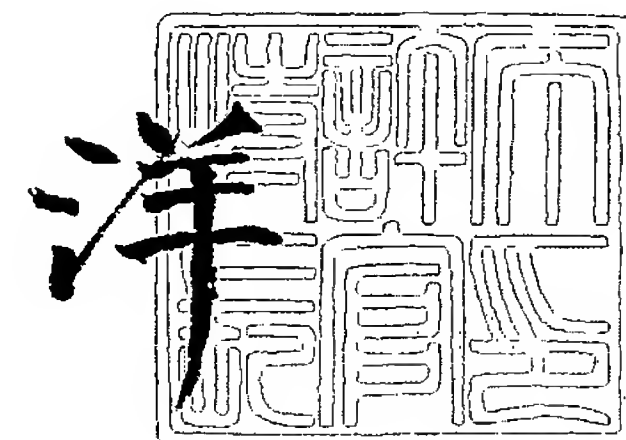
出願番号  
Application Number: 特願2003-435790  
[ST. 10/C]: [JP2003-435790]

出願人  
Applicant(s): 東洋紡績株式会社

2005年 3月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-0895  
【提出日】 平成15年12月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08G 69/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社ポリマー開  
                            発センター内  
    【氏名】 丸山 岳  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社ポリマー開  
                            発センター内  
    【氏名】 伊藤 誠  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社ポリマー開  
                            発センター内  
    【氏名】 鈴木 健太  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003160  
    【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100078282  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 山本 秀策  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100062409  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 安村 高明  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100113413  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 森下 夏樹  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 001878  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0209969

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン (MXDA) を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸 (AA) を含むポリアミド樹脂と、リン化合物及びアルカリ金属化合物の少なくとも 1 種とを含むポリアミド樹脂組成物であって、該組成物中のリン原子 (P) とアルカリ金属原子 (M) の含有量 (p p m) が下記式 (1) 及び (2) を満足する、組成物：

$$0 \leq P < 30 \quad \cdots (1)$$

$$0.1 \leq M < 45 \quad \cdots (2)$$

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物であって、カラー b 値 (b) が下記式 (3) を満足する、組成物：

$$3 < b < 10 \quad \cdots (3)$$

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 のいずれかに記載の組成物であって、背圧上昇係数  $K^*$  が、下記式 (4) を満たす、組成物：

$$0 < K^* < 5 \quad \cdots (4)$$

ここで、 $K^*$  は背圧上昇係数

$$K^* = [\Delta P \text{ (MPa)} / T \text{ (hr)}] / [Q \text{ (kg/hr)} / S \text{ (cm}^2\text{)}]$$

であり、式中、 $\Delta P$  (MPa) は、ギヤポンプ二次圧の T 時間後の圧力と初期圧との差であり、T (hr) は、ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間であり、Q (kg/hr) は、ポリアミド樹脂組成物の吐出量であり、そして S (cm<sup>2</sup>) は、フィルターの濾過面積であり、

フィルター濾過径は 20  $\mu$ m である。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ガソリントank材、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリアミド樹脂組成物に関するものである。また、それらを成形する際の熱安定性に良好で、かつ、フィルター背圧上昇の少なく、生産性に優れたポリアミド樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリアミドは物理的、機械的特性に優れていることから中空成形容器、フィルム、シート包装材料、エンジニアプラスチック、繊維などの用途に幅広く使用されている。ナイロン66などの脂肪族ポリアミドが代表例であるが、これら他の、パラキシリレンジアミン(PXDA)やメタキシリレンジアミン(MXDA)などの芳香族ジアミンを原料として用い、吸水性の低減や弾性率の向上などを実現したポリアミドも多数知られている。

【0 0 0 3】

ポリアミドは、熱に対してポリエステル等より比較的不安定であり、熱劣化や熱酸化劣化によりゲル化や黄変等を起こすことがある。

【0 0 0 4】

ポリアミドの熱劣化を抑える方法として、ポリアミド中にホスホン酸化合物もしくは亜リン酸化合物およびアルカリ金属を添加する方法が提案されている(例えば、特許文献1参照)。この方法は、ポリアミド中の三次元化した網状構造のゲル化を防止する方法を開示するものであり、前記添加剤などに起因するフィルター詰りの抑制については何ら記載が無い。

【0 0 0 5】

ポリアミドの熱劣化を抑える方法として、ポリアミド中にホスフィン酸化合物、亜ホスホン酸化合物、ホスホン酸化合物もしくは亜リン酸化合物およびアルカリ金属化合物とフェニレンジアミンおよび/またはその誘導体をポリアミドに対して0.01~2重量%と配合する方法が提案されている(例えば、特許文献2参照)。この方法についても、ポリアミド中の三次元化した網状構造のゲル化防止の方策であって、それら添加剤等のフィルター詰りの抑制については記載が無い。

【0 0 0 6】

ポリアミドの融点以下でかつ酸素の存在しない系での熱劣化について防止する方法として、ピロ亜リン酸塩、有機ホスフィン酸のアミド化合物、亜リン酸のモノもしくはジエステルのマグネシウム塩もしくはバリウム塩、オルトリン酸のモノもしくはジエステルのバリウム塩などを添加する方法が提案されている(例えば、特許文献3~6参照)。しかし、これらの文献にも、添加剤等のフィルター詰りについての記載等はなく、生産性について、考慮していない。

【0 0 0 7】

また、メタキシリレンジアミンとアジピン酸から合成されるポリアミドのゲル化物の防止対策として滑剤、有機リン系安定剤、ヒンダードフェノール類化合物、ヒンダードアミン類化合物から選ばれた少なくとも1種類以上を0.0005~0.5重量部添加して検討している(例えば、特許文献7参照)。これについても、フィルターの異物詰りの対策等の記載は確認できない。

【特許文献1】 特開昭49-45960号公報

【特許文献2】 特開昭49-53945号公報

【特許文献3】 特公昭45-11836号公報

【特許文献4】 特公昭45-35667号公報

【特許文献5】 特公昭45-12986号公報

【特許文献6】 特公昭46-38351号公報



【特許文献 7】 特開 2 0 0 1 - 1 6 4 1 0 9

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 8】

本発明者らは前記の従来技術の問題点を解決するために鋭意検討の結果、ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン (MXDA) を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸 (AA) を含むポリアミド樹脂と、リン化合物及びアルカリ金属化合物の少なくとも 1 種とを含むポリアミド樹脂組成物であって、この組成物中のリン原子 (P) とアルカリ金属 (M) の含有量を特定の範囲に規定することにより、フィルターを通過する際に、詰り物が少なく、生産性が高く、かつ成形時の熱劣化や熱酸化劣化が少ないポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 9】

上記目的を達成するため、本発明においては、ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン (MXDA) を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸 (AA) を含むポリアミド樹脂と、リン化合物及びアルカリ金属化合物の少なくとも 1 種とを含むポリアミド樹脂組成物であって、この組成物中のリン原子 (P) とアルカリ金属 (M) の含有量について下記式 (1)、(2) :

$$0 \leq P < 30 \text{ ppm} \cdots (1)$$

$$0.1 \leq M < 45 \text{ ppm} \cdots (2)$$

(M: Na、Li、K などのアルカリ金属種)

を満たすポリアミド樹脂組成物が提供される。

【0 0 1 0】

好ましい実施態様において、本発明のポリアミド樹脂組成物は、カラー b 値 (b) が下記式 (3) :

$$3 < b < 10 \cdots (3)$$

を満足し得る。

【0 0 1 1】

好ましい実施態様において、本発明のポリアミド樹脂組成物は、背圧上昇係数  $K^*$  について、下記式 (4) :

$$0 < K^* < 5 \cdots (4)$$

を満たし得、式中、 $K^*$  は背圧上昇係数

$K^* = [\Delta P \text{ (MPa)} / T \text{ (hr)}] / [Q \text{ (kg/hr)} / S \text{ (cm}^2\text{)}]$  であり、式中、 $\Delta P \text{ (MPa)}$  は、ギヤポンプ二次圧の T 時間後の圧力-初期圧であり、 $T \text{ (hr)}$  は、ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間であり、 $Q \text{ (kg/hr)}$  は、ポリアミド樹脂組成物の吐出量であり、そして  $S \text{ (cm}^2\text{)}$  は、フィルターの濾過面積であり、

フィルター濾過径は  $20 \mu\text{m}$  である。

【発明の効果】

【0 0 1 2】

本発明は、ガソリントank材、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリアミド樹脂組成物に関するものである。また、それらを成形する際の熱安定性に良好で、かつ、色調に優れ、かつ、フィルター背圧上昇が少なく、生産性に優れたポリアミド樹脂組成物に関する。本発明によれば、特定の量でリン化合物とアルカリ金属化合物とを含有することにより、フィルター詰まりを生じにくいポリアミド樹脂組成物が提供される。特に、本発明において、背圧上昇係数  $K^*$  が低く抑えられるため、濾過工程の時間を短縮することが可能であり、その結果、ポリアミド樹脂の生産性が著しく上昇し得る。これにより、ポリアミド製造にかかる費用を抑えることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0 0 1 3】

以下、本発明のポリアミド樹脂組成物の実施の形態を具体的に説明する。

## 【0 0 1 4】

本発明に用いられるポリアミド樹脂のジカルボン酸成分として、主にアジピン酸を使用し、その他にセバシン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカンジカルボン酸、ウンデカン二酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸等を1種もしくは2種以上を任意の割合で使用できる。

## 【0 0 1 5】

本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれるポリアミド樹脂は、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸を含み、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上含む。

## 【0 0 1 6】

本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれるポリアミド樹脂は、ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミンを使用し、その他にエチレンジアミン、1-メチルエチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、シクロヘキサレンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン類、パラキシリレンジアミン、パラビス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような芳香族ジアミン類が使用できる。

## 【0 0 1 7】

これらジアミンは、1種もしくは2種以上を任意の割合で組み合わせても使用できる。

## 【0 0 1 8】

本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれるポリアミド樹脂は、ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミンを含み、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上含む。

## 【0 0 1 9】

前記のジアミン及び、ジカルボン酸以外にも、ε-カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸類、パラアミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等も共重合成分として使用できる。とりわけ、ε-カプロラクタムの使用が望ましい。

## 【0 0 2 0】

本発明のポリアミド樹脂組成物に含まれ得るポリアミド重合体の例としてはポリメタキシリレンアジパミドのような単独重合体、及びメタキシリレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体等が挙げられる。

## 【0 0 2 1】

本発明のポリアミド樹脂組成物中のリン原子(P)とアルカリ金属(M)の含有量は、下記式(1)、(2)の範囲を満たすことが好ましい。

## 【0 0 2 2】

$$0 \leq P < 30 \text{ ppm} \cdots (1) \quad (\text{ppmはポリマー1kg当りの量 (mg)})$$

$$0.1 \leq M < 45 \text{ ppm} \cdots (2)$$

(M: Na、Li、Kなどのアルカリ金属種)

リン原子含有量Pに関して、下限はより好ましくは1 ppm、さらに好ましくは3 ppm、特に好ましくは5 ppmである。上限は好ましくは25 ppm、より好ましくは20 ppm、さらに好ましくは15 ppm、特に好ましくは12 ppm、最も好ましくは9 ppmである。

## 【0 0 2 3】

また、アルカリ金属含有量Mに関して、下限はより好ましくは1 p p m、さらに好ましくは3 p p m、特に好ましくは5 p p mである。上限は好ましくは4 0 p p m、より好ましくは3 5 p p m、さらに好ましくは3 0 p p m、なおさらに好ましくは2 5 p p m、いっそう好ましくは2 0 p p m、特に好ましくは1 5 p p m、とりわけ好ましくは1 0 p p mである。また、製造工程において、反応缶の洗浄回数を増やしたり、冷却工程における水をイオン交換を充分に行う必要があったり、原料を溶解させる水においてもイオン交換水、蒸留水の使用が必要となり、コストアップが著しい。逆にリン原子またはアルカリ金属の含有量が多すぎる場合には、添加剤にかかる原料費が多くなることによってコストアップの一因となり、そしてまた、フィルター濾過の際にこれらの添加剤に起因するフィルター詰まりの発生頻度が高くなることによって生産性が低下しやすい。

【0 0 2 4】

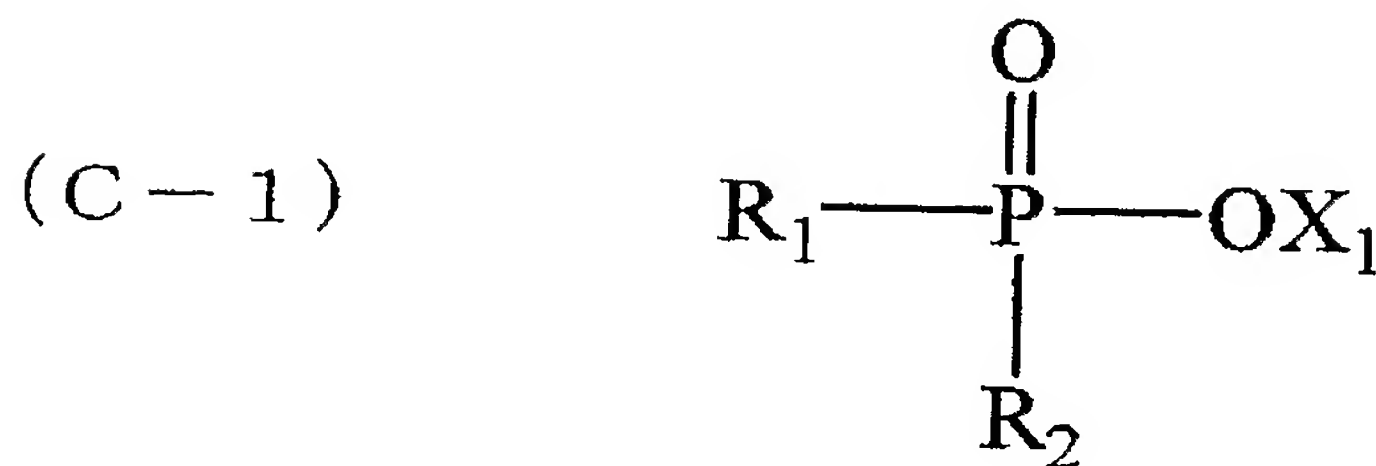
リン化合物とアルカリ金属化合物の含有量の比は、それぞれの含有量が本発明において規定される範囲内である限り、任意の値であり得る。

【0 0 2 5】

本発明のポリアミド樹脂組成物に用いられ得るリン原子を含有する化合物としては、下記化学式 (C-1) ~ (C-4) で表される化合物が挙げられる。

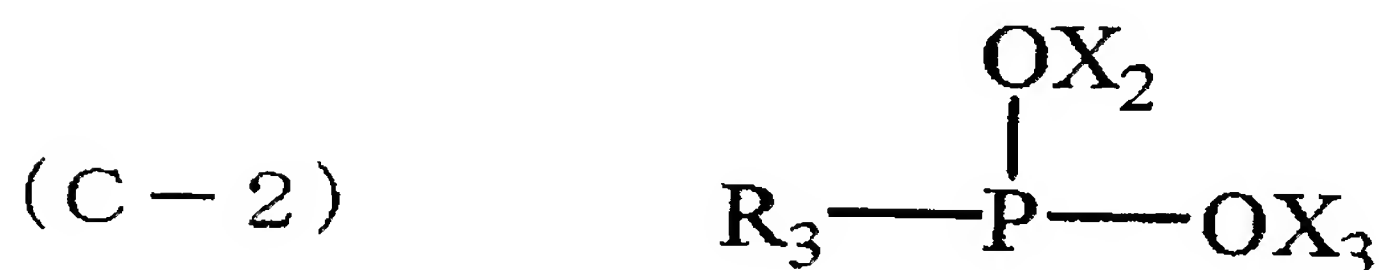
【0 0 2 6】

【化1】



【0 0 2 7】

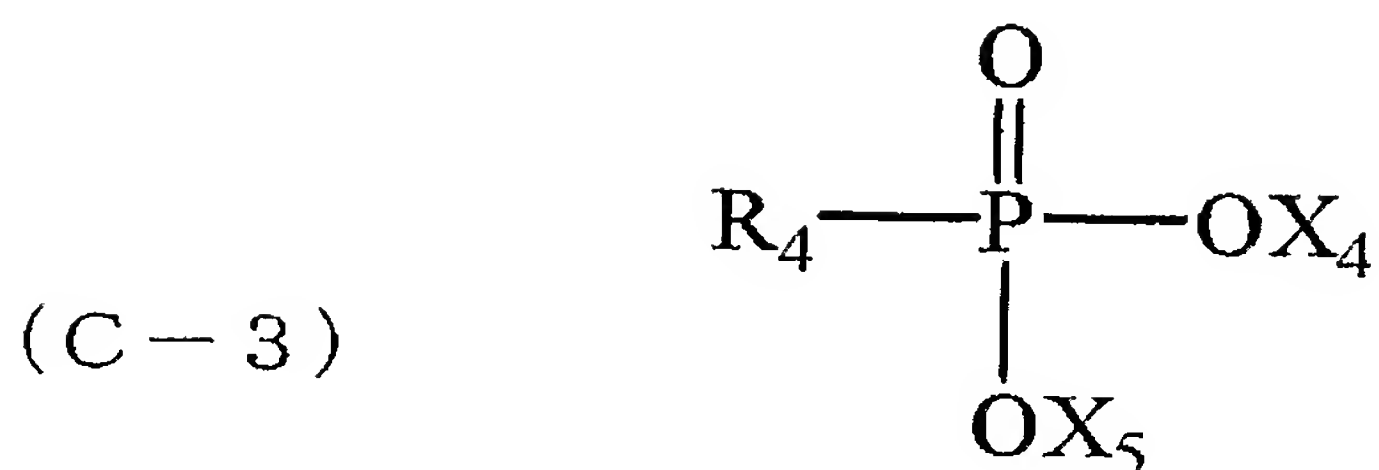
【化2】



【0 0 2 8】

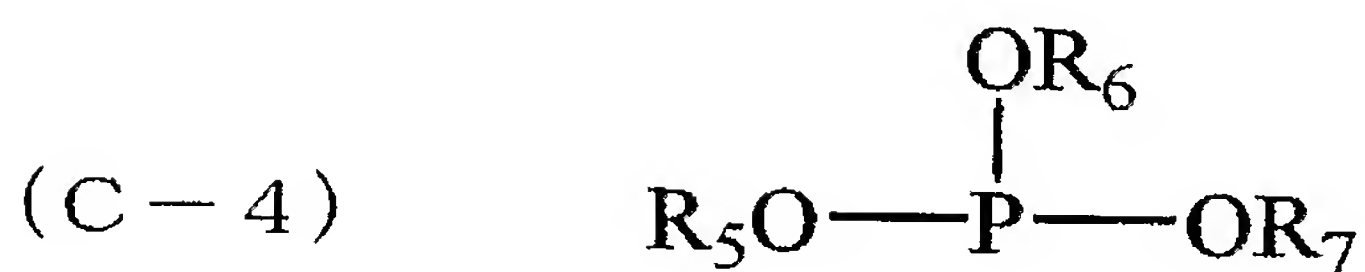


【化3】



【0029】

【化4】

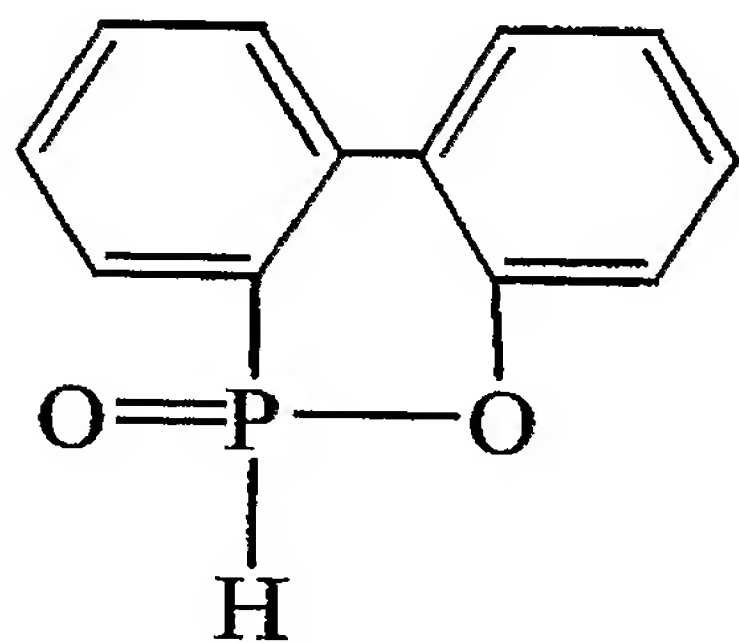


(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$  は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$  は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアルカリ金属、あるいは各式中の  $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$  と  $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$  のうちそれぞれ1個は互いに連結して環構造を形成してもよい)

化学式 (C-1) で表されるホスフィン酸化合物としては、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸エチル、

【0030】

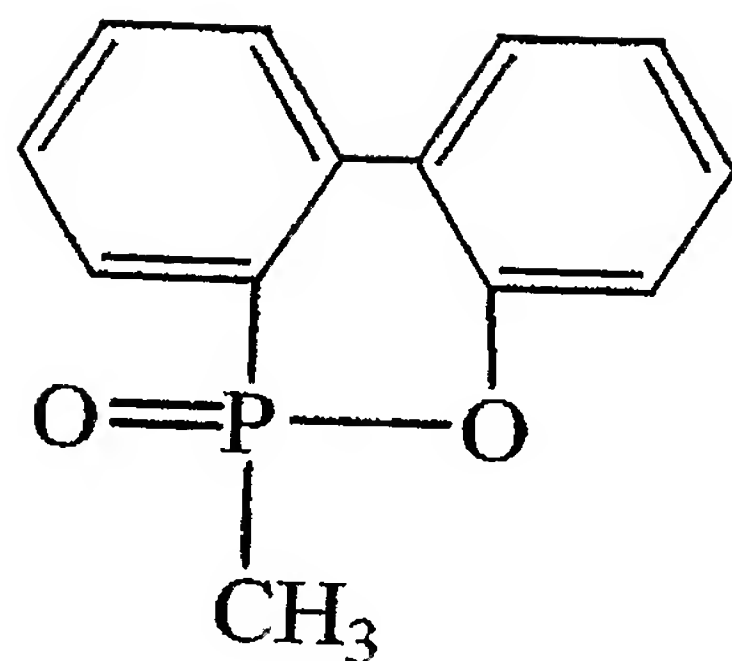
【化5】



または

【0031】

【化6】



の化合物およびこれらの加水分解物、ならびに上記ホスフィン酸化合物の縮合物などがある。

## 【0032】

化学式(C-2)で表される亜ホスホン酸化合物としては、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウム、フェニル亜ホスホン酸エチルなどがある。

## 【0033】

化学式(C-3)で表されるホスホン酸化合物としてはフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウムなどがある。

## 【0034】

化学式(C-4)で表される亜リン酸化合物としては、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ピロ亜リン酸などがある。

## 【0035】

また、アルカリ金属化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、炭酸ナトリウムなどが挙げられるが、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

## 【0036】

本発明で用いられるポリアミド樹脂組成物に前記リン原子含有化合物を配合するには、ポリアミドの重合前の原料、重合中に添加するかあるいは該重合体に熔融混合してもよい。固相重合の際のポリアミドの熱劣化を防止する目的のためには、重合開始前にリン原子含有化合物を添加しておくことが好ましい。

## 【0037】

また、本発明のポリアミド樹脂組成物をチップに成形した際のカラーb(Co-b)値は、下記式(3)を満たすことが望ましい。

## 【0038】

$$3 < Co - b < 10 \dots (3)$$

Co-b値の上限は、好ましくは9であり、より好ましくは8であり、さらに好ましくは7である。特に好ましくは、5である。Co-b値を過度に低くしようとすると、リン原子含有化合物等の安定剤の添加量が多くなり過ぎやすく、コスト面で不利に働き、かつ添剤に起因するフィルター詰まりが起こりやすい。また、Co-b値が高すぎる場合、ボトル、フィルム、繊維等の後工程の加工時に黄色の着色が目立ちやすく、製品としての外

観性能が落ちやすい。カラーb値が5以上10未満の場合には、成形品の外観が黄色味がかかった色調になるので、黄色味がかかった外観が許容されない用途の成形品(例えば、外観が白色～青色の製品)には使用困難であるが、黄色味がかかった外観が好まれるかもしくは許容される用途の成形品(例えば、外観が黄色～黒色の製品、または、外観性能が要求されない製品)において問題なく使用することが可能であり、産業上重要な意義がある。

## 【0039】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ジアミンとジカルボン酸から生成するアミノカルボン酸塩の水溶液を加圧下および常圧下に加熱して反応させる方法あるいは常圧下でジアミンとジカルボン酸を加熱して直接反応させる方法により製造することができる。また、これらの熔融重縮合反応により得られた前記ポリアミドのチップを固相重合することによって、さらに高粘度のポリアミド樹脂組成物を得ることができる。

## 【0040】

前記のポリアミド樹脂組成物の製造における重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。

## 【0041】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、背圧上昇係数 $K^*$ について、下記式(4)を満たすことが好ましい。

## 【0042】

$$0 < K^* < 5 \quad \dots \quad (4)$$

$K^*$ は背圧上昇係数

$K^* = [\Delta P \text{ (MPa)} / T \text{ (hr)}] / [Q \text{ (kg/hr)} / S \text{ (cm}^2\text{)}]$   
であり、フィルター濾過径は $20 \mu\text{m}$ である。

## 【0043】

ポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機(ヒーター設定温度 $285^\circ\text{C}$ 、平均滞留時間10分)を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して $3 \sim 6 \text{ g/min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録し、4hr流した後のその圧力差を下記式にあてはめ、背圧上昇係数( $K^*$ )を求めた。

## 【0044】

$$K^* = [\Delta P \text{ (MPa)} / T \text{ (hr)}] / [Q \text{ (kg/hr)} / S \text{ (cm}^2\text{)}]$$

$\Delta P \text{ (MPa)}$  : ギヤポンプ二次圧の4hr後の圧力ー初期圧

$T \text{ (hr)}$  : ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間 (4hr)

$Q \text{ (kg/hr)}$  : ポリアミド樹脂組成物の吐出量 ( $3 \sim 6 \text{ g/min}$ )

$S \text{ (cm}^2\text{)}$  : フィルターの濾過面積 ( $1.538 \text{ cm}^2$ )。

## 【0045】

背圧上昇係数 $K^*$ はより好ましくは4以下、さらに好ましくは3.5以下であり、特に好ましくは3以下である。 $K^*$ が大きすぎる場合、ボトル成形時、フィルム製の膜時などのフィルター濾過を必要とする後工程において、詰りの発生頻度が高くなりやすく、生産性の低下によるコストアップとなる可能性が高い。

## 【0046】

背圧上昇係数 $K^*$ の下限については、添加剤の配合なしのときの $K^*$ と同じ値にまで下げることが好ましく、添加剤なしの場合の $K^*$ の値が現実的には下限の一つの目安となる。特に下限は0を超える限り特に限定されないが、1つの実施態様では1であり、別の実施態様では1.5であり、さらに別の実施態様では2であり、さらなる実施態様では2.2である。

## 【実施例】

## 【0047】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

(1) ポリアミド樹脂組成物の相対粘度(RV)

試料 0.25 g を 96% 硫酸 25 ml に溶解し、この溶液 10 ml をオストワルド粘度管にて 20℃ で測定、下式より求めた。

【0048】

$$RV = t / t_0$$

$t_0$  : 溶媒の落下秒数

$t$  : 試料溶液の落下秒数

(2) ポリアミド樹脂組成物のカラー b 値

カラーメーター (日本電色社製、Model 1001DP) を使用し、重合後に得られたチップ状の樹脂を測定セルに詰めて得られた測定サンプルのカラー b 値を測定した。

(3) P の分析

試料を炭酸ソーダ共存下において乾式灰化分解するか、硫酸・硝酸・過塩素酸系または硫酸・過酸化水素水系において湿式分解し、リンを正リン酸とした。次いで、1 mol/L 硫酸溶液中においてモリブデン酸塩を反応させて、リンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元して生ずるヘテロポリ青の 830 nm の吸光度を吸光度計 (島津製作所製、UV-150-02) で測定して比色定量した。

(4) Na、Li の分析

試料を白金ルツボにて、灰化分解し、6 mol/L 塩酸を加えて蒸発乾固した。1.2 mol/L 塩酸で溶解し、その溶液を原子吸光 (島津製作所製、AA-640-12) で定量した。

(5) 背圧上昇試験

ポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機 (ヒーター設定温度 285℃、平均滞留時間 10 分) を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して 3~6 g/min で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 20 μm のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 hr 流した後のその圧力差を下記式にあてはめ、背圧上昇係数 ( $K^*$ ) を求めた。

【0049】

$$K^* = [\Delta P \text{ (MPa)} / T \text{ (hr)}] / [Q \text{ (kg/hr)} / S \text{ (cm}^2\text{)}]$$

$\Delta P$  (MPa) : ギヤポンプ二次圧の 4 hr 後の圧力-初期圧

$T$  (hr) : ポリアミド樹脂組成物をフィルターで濾過した時間 (4 hr)

$Q$  (kg/hr) : ポリアミド樹脂組成物の吐出量 (3~6 g/min)

$S$  (cm<sup>2</sup>) : フィルターの濾過面積 (1.538 cm<sup>2</sup>)

実施例 1

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積 250 リットルの調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン 27.66 kg、アジピン酸 29.65 kg を内温 85℃ にて調合し、透明な溶液とした。添加剤として  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.07 g、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  0.17 g を投入して 15 分攪拌した。その溶液を内容積 270 リットルの反応缶に移送し、缶内温度 190℃、缶内圧 1.0 MPa の条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が 235℃ になった時点で攪拌を停止し、20 分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より熔融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂の相対粘度 ( $RV$ ) は 2.1、 $\text{Cob}$  値は 5.5 であった。その得られた樹脂を 100 L のブレンダーで内温 120℃ にて 12 hr 乾燥させ、さらに内温 180℃ で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時の  $RV$  は 2.65、 $\text{Cob}$  値は 6.5、水分率は 200 ppm であった。また、リン原子およびナトリウム原子の残存量は  $P = 1$  ppm、 $Na = 1$  ppm であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して 3 g/min で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 20 μm のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。3 g/分で 4 hr 流した後の背圧上昇係数 ( $K^*$ ) は 3.0 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物



は観察されなかった。

#### 【0050】

##### 実施例 2

ポリアミドの重合方法は添加剤以外は実施例 1 と同様に行った。ただし、冷却工程で使用する水からのナトリウムを意図的に樹脂中に残存させて、そのナトリウムの添加剤としての効果を評価した。得られた樹脂の相対粘度 (RV) は 2.15、C o - b 値は 7.8 であった。その得られた樹脂を 100 L のブレンダーで内温 120℃ にて 12 h r 乾燥させ、さらに内温 180℃ で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時の RV は 2.65、C o - b 値は 7.8、水分率は 200 p p m であった。また、リン原子およびナトリウム原子の残存量は  $P = 0$  p p m、 $Na = 0.1$  p p m であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して 3 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 20  $\mu$  m のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K\*) は 2.2 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

#### 【0051】

##### 実施例 3

ポリアミドの重合方法は添加剤として  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  0.33 g、 $CH_3COONa$  0.86 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (RV) は 2.15、C o - b 値は 5.6 であった。その得られた樹脂を 100 L のブレンダーで内温 120℃ にて 12 h r 乾燥させ、さらに内温 180℃ で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時の RV は 2.65、C o - b 値は 6.2、水分率は 200 p p m であった。また、リン原子およびナトリウム原子の残存量は  $P = 5$  p p m、 $Na = 5$  p p m であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して 3 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 20  $\mu$  m のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K\*) は 3.9 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

#### 【0052】

##### 実施例 4

ポリアミドの重合方法は添加剤として  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  1.54 g、 $CH_3COONa$  0.59 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (RV) は 2.15、C o - b 値は 5.3 であった。また、リン原子およびナトリウム原子の残存量は  $P = 9$  p p m、 $Na = 9$  p p m であった。その得られた樹脂を 100 L のブレンダーで内温 120℃ にて 12 h r 乾燥させた。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して 6 g / m i n で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 20  $\mu$  m のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 h r 流した後の背圧上昇係数 (K\*) は 4.6 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

#### 【0053】

##### 実施例 5

ポリアミドの重合方法は添加剤として  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  2.6 g、 $CH_3COONa$  を 0.9 g を投入した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度 (RV) は 2.15、C o - b 値は 3.5 であった。その得られた樹脂を 100 L のブレンダーで内温 120℃ にて 12 h r 乾燥させ、さらに内温 180℃ で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時の RV は 2.65、C o - b 値は 3.6、水分率は 200 p p m であった。また、リン原子およびナトリウム原子の残存量は  $P = 15$  p p m、 $Na = 15$  p p m であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させ、ギヤポン



プを使用して  $3\text{ g/min}$  で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径  $20\text{ }\mu\text{m}$  のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 hr 流した後の背圧上昇係数 ( $K^*$ ) は 4.5 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

#### 【0054】

##### 実施例 6

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積  $250\text{ リットル}$  の調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン  $27.66\text{ kg}$ 、アジピン酸  $26.41\text{ kg}$ 、テレフタル酸  $3.34\text{ kg}$  を内温  $100^\circ\text{C}$  にて調合し、透明な溶液とした。添加剤として  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $1.54\text{ g}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  を  $0.8\text{ g}$  を投入して 15 分攪拌した。その溶液を内容積  $270\text{ リットル}$  の反応缶に移送し、缶内温度  $190^\circ\text{C}$ 、缶内圧  $1.0\text{ MPa}$  の条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が  $235^\circ\text{C}$  になった時点で、缶内圧を 60 分間かけて常圧に戻した。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、20 分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より熔融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂の相対粘度 ( $RV$ ) は 2.2、 $\text{Co-b}$  値は 7.9 であった。また、リン原子およびナトリウム原子の残存量は  $\text{P} = 9\text{ ppm}$ 、 $\text{Na} = 10\text{ ppm}$  であった。その得られた樹脂を  $100\text{ L}$  のブレンダーで内温  $120^\circ\text{C}$  にて 12 hr 乾燥させ、冷却後チップを得た。その時の  $RV$  は 2.25、 $\text{Co-b}$  値は 9.9、水分率は  $250\text{ ppm}$  であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して  $3\text{ g/min}$  で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径  $20\text{ }\mu\text{m}$  のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 hr 流した後の背圧上昇係数 ( $K^*$ ) は 3.8 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

#### 【0055】

##### 実施例 7

攪拌機、分縮器、温度計、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた内容積  $250\text{ リットル}$  の調製缶に、精秤したメタキシリレンジアミン  $27.66\text{ kg}$ 、アジピン酸  $26.41\text{ kg}$ 、シクロヘキサジカルボン酸  $3.45\text{ kg}$  を内温  $100^\circ\text{C}$  にて調合し、透明な溶液とした。添加剤として  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $1.54\text{ g}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  を  $0.8\text{ g}$  を投入して 15 分攪拌した。その溶液を内容積  $270\text{ リットル}$  の反応缶に移送し、缶内温度  $190^\circ\text{C}$ 、缶内圧  $1.0\text{ MPa}$  の条件下で攪拌して反応させた。留出する水を系外に除き、缶内温度が  $235^\circ\text{C}$  になった時点で、缶内圧を 60 分間かけて常圧に戻した。常圧で攪拌を行い、目標粘度に達した時点で攪拌を停止し、20 分間放置した。その後、反応缶下部の取り出し口より熔融樹脂を取り出し、冷却固化させてストランドカッターにて樹脂チップを得た。得られた樹脂の相対粘度 ( $RV$ ) は 2.3、 $\text{Co-b}$  値は 6.6 であった。また、リン原子およびナトリウム原子の残存量は  $\text{P} = 9\text{ ppm}$ 、 $\text{Na} = 10\text{ ppm}$  であった。その得られた樹脂を  $100\text{ L}$  のブレンダーで内温  $120^\circ\text{C}$  にて 12 hr 乾燥させ、冷却後チップを得た。その時の  $RV$  は 2.3、 $\text{Co-b}$  値は 6.9、水分率は  $250\text{ ppm}$  であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して  $6\text{ g/min}$  で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径  $20\text{ }\mu\text{m}$  のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4 hr 流した後の背圧上昇係数 ( $K^*$ ) は 2.8 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

#### 【0056】

##### 実施例 8

ポリアミドの重合方法は添加剤として  $\text{H}_3\text{PO}_2$   $0.53\text{ g}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$   $1$

5 gを投入した以外は実施例1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV): 2.15、Cob値は9.2であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃にて12hr乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.67、Cob値は9.4、水分率は200ppmであった。また、リン原子およびナトリウム原子の残存量は $P=5\text{ ppm}$ 、 $Na=0.1$ 、 $Li=5\text{ ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して $3\text{ g/min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は2.2であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

#### 【0057】

##### 実施例9

ポリアミドの重合方法は添加剤として $H_3PO_2$  0.53g、 $KOH$ を0.8gを投入した以外は実施例1と同様に行った。得られた樹脂は相対粘度(RV): 2.10、Cob値は8.9であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃にて12hr乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.62、Cob値=9.2、水分率は200ppmであった。また、リン原子およびアルカリ金属原子の残存量は $P=5\text{ ppm}$ 、 $Na=0.1$ 、 $K=5\text{ ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して $3\text{ g/min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は3.8であった。フィルターを確認したところ、目詰まりは無かった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物は観察されなかった。

#### 【0058】

##### 比較例1

ポリアミドの重合方法は添加剤として $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  5.1g、 $CH_3COONa$ を4.0gを投入した以外は実施例1と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度(RV)は2.15、Cob値は3.4であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃にて12hr乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Cob値は3.8、水分率は200ppmであった。また、リン原子およびナトリウム原子の残存量は $P=30\text{ ppm}$ 、 $Na=45\text{ ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して $3\text{ g/min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr流した後の背圧上昇係数( $K^*$ )は6.0であった。フィルターを確認したところ、目詰まりがわずかに観察されたが、実用上問題とならないレベルであった。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物が観察されなかった。

#### 【0059】

##### 比較例2

ポリアミドの重合方法は添加剤として $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  17.1g、 $CH_3COONa$  26.5gを投入した以外は実施例1と同様に行った。得られた樹脂の相対粘度(RV)は2.15、Cob値は-1.0であった。その得られた樹脂を100Lのブレンダーで内温120℃にて12hr乾燥させ、さらに内温180℃で固相重合させ、冷却後チップを得た。その時のRVは2.65、Cob値は-1.7、水分率は200ppmであった。また、リン原子およびナトリウム原子の残存量は $P=100\text{ ppm}$ 、 $Na=220\text{ ppm}$ であった。そのポリアミド樹脂組成物を、一軸押出機を使用し、熔融させて、ギヤポンプを使用して $3\text{ g/min}$ で一定量押出した。ポリマー中の異物を濾過径 $20\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターで濾過し、ギヤポンプの二次側の圧力を経時的に記録した。4hr

流した後の背圧上昇係数 ( $K^*$ ) は 18 であった。フィルターを確認したところ、目詰まりが見られた。得られた押出し成形品の熱劣化状態を観察したところ、熱劣化によるゲル化物が観察された。

【0060】

【表 1】

【表 1】

	使用原料 ジカルボン酸// ジアミン (モル%)	P 原子 (ppm)	アルカリ金属原子 (M)		カラー b	背圧上昇 係数 $K^*$	フィル ター 目詰	熱劣化 の状態
			種類	(ppm)				
実施例 1	AA//MXDA 100//100	1	Na	1	6.5	3.0	◎	○
実施例 2	AA//MXDA 100//100	0	Na	0.1	7.8	2.2	◎	○
実施例 3	AA//MXDA 100//100	5	Na	5	6.2	3.9	◎	○
実施例 4	AA//MXDA 100//100	9	Na	9	5.3	4.6	◎	○
実施例 5	AA//MXDA 100//100	15	Na	15	3.6	4.5	◎	○
実施例 6	AA/TPA//MXDA 90/10//100	9	Na	10	9.9	3.8	◎	○
実施例 7	AA/CHDA//MXDA 90/10//100	9	Na	10	6.9	2.8	◎	○
実施例 8	AA//MXDA 100//100	5	Li Na	5 0.1	9.4	2.2	◎	○
実施例 9	AA//MXDA 100//100	5	K Na	5 0.1	9.2	3.8	◎	○
比較例 1	AA//MXDA 100//100	30	Na	45	3.8	6.0	○	○
比較例 2	AA/MXDA 100//100	100	Na	220	-1.7	18	×	×

AA: アジピン酸

TPA: テレフタル酸

CHDA: 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸

MXDA: メタキシリレンジアミン

Color 値は乾燥及び固相重合後の値

フィルター目詰: ◎目詰まりが観察されない、○目詰まりがわずかに観察されるが、

実用上問題とならないレベルである; ×、目詰が観察される

熱劣化の状態: ○、ゲル化物が観察されない; ×、ゲル化物が観察される

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 本発明は、ガソリントank材、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリアミド樹脂組成物に関するものである。また、それらを成形する際の熱安定性が良好で、かつ、フィルター背圧上昇の少ない優れたポリアミド樹脂組成物を提供する。

## 【解決手段】

ジアミン成分として、主にメタキシリレンジアミン (MXDA) を、ジカルボン酸成分として、主にアジピン酸 (AA) 成分とするポリアミド樹脂組成物であって、前記ポリアミド樹脂組成物のリン原子 (P) とアルカリ金属 (M) の含有量について下記式 (1)、(2) を満たすことを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

$$0 \leq P < 30 \text{ ppm} \cdots (1)$$

$$0.1 \leq M < 45 \text{ ppm} \cdots (2)$$

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 5 7 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社